

Bibliographic Information

Polyester composition and blow molding prepared from the same. Susuki, Minoru; Sato, Kimihiko. (Teijin Ltd., Japan). Jpn. Kokai Tokkyo Koho (1997), 4 pp. CODEN: JKXXAF JP 09302205 A2 19971125 Heisei. Patent written in Japanese. Application: JP 96-123221 19960517. CAN 128:4325 AN 1997:756825 CAPLUS (Copyright 2003 ACS)

Patent Family Information

<u>Patent No.</u>	<u>Kind</u>	<u>Date</u>	<u>Application No.</u>	<u>Date</u>
JP 09302205	A2	19971125	JP 1996-123221	19960517

Priority Application Information

JP 1996-123221	19960517
----------------	----------

Abstract

The compn., for prepn. of products having good UV ray shielding properties and good transparency, comprises a polyester contg. repeating units of mainly ethylene terephthalate and a polyester contg. repeating unit of mainly ethylene naphthalene dicarboxylate, where the intrinsic viscosity (in 4:6 tetrachloroethane and phenol mixt.) and m.p. of the compn. satisfy with a given condition. Thus, a compn., having viscosity 0.85 dL/L and m.p. 245° was prepd. by blending 90:10 PET and ethylene glycol-naphthalene dicarboxylic acid copolymer mixt., where the compn. was blow-molded to give a bottle having haze 1.0% with good appearance.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平9-302205

(43)公開日 平成9年(1997)11月25日

(51)Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 L 67/02	L P D		C 0 8 L 67/02	L P D
B 6 5 D 1/09			B 6 5 D 1/00	D

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 4 頁)

(21)出願番号	特願平8-123221	(71)出願人	000003001 帝人株式会社 大阪府大阪市中央区南本町1丁目6番7号
(22)出願日	平成8年(1996)5月17日	(72)発明者	鈴木 稔 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(72)発明者	佐藤 公彦 愛媛県松山市北吉田町77番地 帝人株式会 社松山事業所内
		(74)代理人	弁理士 前田 純博

(54)【発明の名称】 ポリエステル樹脂組成物及びそれからなる中空成形体

(57)【要約】

【課題】 中空成形体（ボトル）に適した成形材料を開発すること。殊に成形時の成形性と成形品の透明性を改良し、併せて紫外線遮蔽能を賦与すること。

【解決手段】 エチレンテレフタレートを主成分とするポリエステルと、エチレンナフタレンジカルボキシレート主成分とするポリエステルとの熔融混合体であって、その固有粘度と融点とが所定の要件を満足するとき、成形性と透明性とが優れる。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステルと主たる繰返し単位がエチレンナフタレンジカルボキシレートである熱可塑性ポリエステルとの熔融混合体であって、該熔融混合体に占めるエチレンナフタレンジカルボキシレート成分の

$$0.46 \times (A) / 100 - 0.01 \times T_m + 3.05 \leq IV \leq 0.46 \times (A) / 100 - 0.01 \times T_m + 3.35 \quad (1)$$

$$-121.43 \times (A) / 100 + 248.57 \leq T_m \leq -33.33 \times (A) / 100 + 250.00 \quad (2)$$

【請求項2】 請求項1に記載のポリエステル樹脂組成物を用いてなる中空成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は熱可塑性ポリエステル樹脂組成物及びその組成物を用いた中空成形体に関し、さらに詳しくは、透明性及び成形性に優れたポリエステル樹脂組成物及びその中空成形体に関する。

【0002】

【従来の技術】従来より調味料、油、ジュース、炭酸飲料、ビール、日本酒、化粧品、洗剤等の容器用の素材としてガラスが広く使用されていた。しかし、ガラスは製造コストが高いため通常使用後の容器を回収し、循環再生する方法が採用されている。また、ガラス容器は破損し易く、取り扱いが不便であるなどの欠点があった。

【0003】ガラス容器のこれらの欠点を解消しようとしてガラス容器からプラスチック容器への転換が急速に進んでいる。これらのプラスチック素材のうちでポリエチレンテレフタレートは機械的強度、耐熱性、透明性およびガスバリアー性に優れているので、ジュース、清涼飲料水、炭酸飲料、調味料、洗剤、化粧品等の容器の素材として採用されている。

【0004】しかしながら、用途によっては紫外線遮断能が十分でないため外部からの紫外線の照射により内容物の食品が変質して味が落ちたり、化粧品が退色して商品価値を低めるといった問題点がある。また、耐熱性が十分でないために完全な殺菌、高温充填ができない等の問題点がある。

【0005】最近、ポリエチレンテレフタレートにポリエチレンナフタレンジカルボキシレートを配合すれば、かような問題を改善できることが知られてきた。

【0006】しかしながら、このポリエチレンテレフタレートとポリエチレンナフタレンジカルボキシレートとは相溶性に劣り、単に両者をブレンドしただけでは得られるブレンド物は白化し、不透明になるという問題点があることも知られている。

【0007】また、十分に相溶化させ透明性の良好なポリマーとすると、熔融成形後のブロー成形でドローダウンしてしまい賦形することが難しい。

【0008】

割合(A、重量%)が5乃至45重量%の範囲であり、しかも該割合(A)、該熔融混合体の融点(T_m 、℃)及び固有粘度(IV、dl/g)が次式(1)及び(2)で表される関係を満足してなるポリエステル樹脂組成物。

【数1】

$$0.46 \times (A) / 100 - 0.01 \times T_m + 3.05 \leq IV \leq 0.46 \times (A) / 100 - 0.01 \times T_m + 3.35 \quad (1)$$

$$-121.43 \times (A) / 100 + 248.57 \leq T_m \leq -33.33 \times (A) / 100 + 250.00 \quad (2)$$

【発明が解決しようとする課題】このような問題点を解決するために、本発明者らは鋭意検討したところ、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステルと主たる繰返し単位がエチレンナフタレンジカルボキシレートである熱可塑性ポリエステルとの熔融混合体ポリエステルについて、この融点、固有粘度及び熔融混合体ポリエステルに占めるエチレンナフタレンジカルボキシレート単位の割合が式(1)、(2)で表わされる透明性及び成形性の優れたポリエステル樹脂組成物及びその中空成形体が見出し、本発明を完成するに至った。

【0009】本発明の課題は、中空成形体と製造するに際し、成形体として透明性及び成形性の優れたポリエステル樹脂組成物を得ることにある。

【0010】

【課題を解決するための手段】本発明者は、かかる問題点に着目し、主たる繰返し単位がエチレンテレフタレートである熱可塑性ポリエステルと主たる繰返し単位がエチレンナフタレンジカルボキシレートである熱可塑性ポリエステルとの熔融混合体ポリエステルについて、その融点、固有粘度及び熔融混合体ポリエステルに占めるエチレンナフタレンジカルボキシレート単位の割合(A)が次の式(1)及び式(2)で表わされる(A)が5~45重量%の範囲において透明性及び成形性の優れたポリエステル樹脂組成物である。

【0011】

【数2】式(1)：

$$0.46 \times (A) / 100 - 0.01 \times \text{融点} + 3.05 \leq \text{固有粘度} \leq 0.46 \times (A) / 100 - 0.01 \times \text{融点} + 3.35$$

式(2)：

$$-121.43 \times (A) / 100 + 248.57 \leq \text{融点} \leq -33.33 \times (A) / 100 + 250.00$$

更に、本発明のポリエステル樹脂組成物は中空成形体に成形したとき、成形性が良好であって、中空成形体は透明性が維持され、しかもエチレンナフタレンジカルボキシレート成分の作用によって、中空成形体は紫外線遮蔽性を有する利点がある。

【0012】本発明を説明する。

【0013】本発明の混合体ポリエステルを熔融ブレン

ドして準備するにあたっては、通常のゴムまたはプラスチックを熔融ブレンドするのに用いられる装置、例えば、熱ロール、バンバリーミキサー、押出機などを利用することが出来るが、通常は一軸または二軸の押出機が用いられる。ブレンド温度は配合系が熱分解しはじめる温度以下の条件が設定されるものであって、その温度は260～300℃、好ましくは270～290℃の温度にて行われる。

【0014】本発明の熔融混合体ポリエステルは相溶化が進むと透明となり、その相溶化度合は融点で表わされる〔式(2)〕。

【0015】また、この混合体に占めるエチレンナフタレンジカルボキシレート単位の割合及び相溶化度合いでの熔融混合体の成形性は固有粘度(IV)で表わされる〔式(1)〕。

【0016】熔融混合体ポリエステルの融点、固有粘度及び熔融混合体ポリエステルに占めるエチレンナフタレンジカルボキシレート単位の割合を式(1)及び式(2)の範囲で調整することにより透明性及び成形性の優れたポリエステル樹脂組成物が得られる。

【0017】この混合体ポリエステルに含まれるエチレンナフタレンジカルボキシレート単位の重量比率(A)は5重量%～45重量%である。

【0018】エチレンナフタレンジカルボキシレート単位が5重量%未満及び45重量%を超える場合は透明性、成形性のバランスを式(1)及び式(2)で規定することが困難である。

【0019】

【数3】式(1)：

$$0.46 \times (A) / 100 - 0.01 \times \text{融点} + 3.05 \leq \text{固有粘度} \leq 0.46 \times (A) / 100 - 0.01 \times \text{融点} + 3.35$$

式(2)：

$$-121.43 \times (A) / 100 + 248.57 \leq \text{融点} \leq -33.33 \times (A) / 100 + 250.0$$

本発明におけるエチレンテレフタレートの主たる繰返し単位とする熱可塑性ポリエステルはエチレンテレフタレートホモポリマーを主たる対象とするが、テレフタル酸成分を例えばイソフタル酸、ナフタレンジカルボン酸、ジフェニルジカルボン酸、ジフェノキシエタンジカルボン酸、ジフェニルエーテルジカルボン酸、ジフェニルスルホンジカルボン酸等のような他の芳香族ジカルボン酸、ヘキサヒドロテレフタル酸、ヘキサヒドロイソフタル酸等の如き脂環族ジカルボン酸、アジピン酸、セバチン酸、アゼライン酸等のような脂肪族ジカルボン酸、p-β-ヒドロキシエトキシ安息香酸、ε-オキシカプロン酸等のようなオキシ酸等の他の二官能性カルボン酸の1種以上を共重合化したものでもよい。

【0020】更に、エチレングリコールの一部を、例えばトリメチレングリコール、テトラメチレングリコ

ール、ヘキサメチレングリコール、デカメチレングリコール、ネオペンチルグリコール、ジエチレングリコール、1,1-シクロヘキサジメタノール、1,4-シクロヘキサジメタノール、2,2-ビス(4'-β-ヒドロキシフェニル)プロパンカ、ビス(4'-β-ヒドロキシエトキシフェニル)スルホン酸等の他の多官能化合物の1種以上で置換して5wt%以下の範囲で共重合せしめたコポリマーであってもよい。

【0021】主たる繰返し単位がエチレンナフタレンジカルボキシレートである熱可塑性ポリエステルは、ポリエチレン-2,6-ナフタレンジカルボキシレートのホモポリマーを主たる対象とするか、2,6-ナフタレンジカルボン酸成分の一部を2,7-,1,5-,1,7-その他のナフタレンジカルボン酸の異性体或はテレフタル酸或は前述の多官能性カルボン酸の1種以上で、及び又はエチレングリコール成分の1部を前述の多官能性グリコールの1種以上で各20wt%以下の範囲において共重合せしめたコポリマーであってもよい。

【0022】本発明に係るポリエステル樹脂組成物は、そのまま、或はシート状、板状、管状、中空状、容器等の形状で用いることができる。

【0023】本発明に係る中空成形体は一般の成形法、例えば射出ブロー成形、配向ブロー、押出ブロー法等が適用される。配向ブロー法の適当な例としては、ポリマーを適当な形状の中空円筒有底状の非晶性プリフォームとする(例えば、長さ15cm、内径1cm、外径1.4cm)。

【0024】そして、ポリマーのガラス転移点(Tg)以上にプリフォームを余熱し、その容器の表面積を約1.5～1.6倍程度まで延伸せしめる。なお、容器の熱処理は適宜に行うことができる。

【0025】かくして、通常の方法によって製造され本発明の中空成形体は透明性、外観に優れているので種々の用途に利用することができ、例えば、調味料、油、酒類、化粧品、洗剤、清涼飲料容器、炭酸飲料、ジュースの容器として使用することができる。

【0026】

【実施例】以下、実施例により本発明を補説する。なお主な物性値の測定条件は次の通りである。

【0027】(1)固有粘度(IV)：テトラクロロエタン：フェノール=4：6の混合溶媒を用いて35℃で測定したものの。

【0028】(2)融点(Tm)：示差熱量計(TA Instrument製、DSC2100を使用)により5℃/min.の昇温速度で測定。

【0029】(3)ヘーズ：日本電色工業社製濁度計にて測定。

【0030】[実施例1～3]IV1.0のポリエチレンテレフタレート(PET)及びIV0.71のポリエチレンナフタレンジカルボキシレート(PEN)チップ

を各々160℃で5時間熱風乾燥した後Automatic社製二軸押出機を用いてシリンダー温度285～305℃、スクリュウ回転数120～250rpmにて熔融ブレンドした。熔融ブレンドは上記の二軸押出機の吐出口から吐出したものを冷却水によって急冷し、カッターにて直径、長さともにほぼ約3mmにカットしたペレット(チップ)とした。得られたチップのIV、Tmは表1の通りであった。

【0031】このチップを160℃で5時間熱風乾燥した後、名機製作所製M-100DM射出成形機を用い、シリンダー設定275℃とし、10℃の冷却水で冷却してある金型内に射出成形してプリフォームを得た。このプリフォームは円筒状胴部の外径が22～24mm、肉

厚3.5mm、全長150mmの一端が有底化された形状のものであり、実質的に非晶質の無色透明な成形体であった。

【0032】この有底プリフォームを100～130℃でボトル状金型内で軸方向に延伸し、かつ10～20kg/cm²の窒素ガスにより横方向に膨張せしめ、胴部外系82mm、全高280mm、内容積1450～1550mlのボトルを成形した。

【0033】得られたボトルの外観、胴部延伸倍率、口部・肩部、胴部、底部の重量分布及び胴部を用いて測定したヘーズを表1に示す。

【0034】

【表1】

	PEN重量 割合(%)	IV (dL/g)	融点 (℃)	ボトル 外観	ヘーズ (%)	重量分布(%)	延伸倍率 (倍)
						口部・肩部／胴部／底部	
実施例1	10	0.85	245	良	1.0	85/35/30	3.0
実施例2	10	0.80	240	良	0.8	94/35/31	3.1
実施例3	30	0.85	240	良	1.1	85/35/30	2.9
実施例4	40	0.95	235	良	0.9	85/35/32	3.0
比較例1	10	0.60	243	不良 底部肉厚	1.0	80/28/42	3.3
比較例2	10	0.96	243	不良 底部薄肉	0.9	37/38/25	2.6
比較例3	30	0.65	240	不良 底部肉厚	0.8	29/25/46	3.4

【0035】[実施例4] IV1.1のPET及びIV0.80のPENチップを各々160℃で5時間熱風乾燥した後Automatic社製二軸押出機を用いてシリンダー温度295℃、スクリュウ回転数180rpmにて熔融ブレンドした。熔融ブレンドは上記の二軸押出機の吐出口から吐出したものを冷却水によって急冷し、カッターにて直径、長さ共にほぼ約3mmにカットしたチップとした。得られたチップのIV、Tmは表1の通りであった。

【0036】そのチップを160℃で5時間熱風乾燥した後、実施例1～3と同様に名機製作所製M-100DM射出成形機を用い、シリンダー設定275℃とし、10℃の冷却水で冷却してある金型内に射出成形してプリフォームを得た。このプリフォームは円筒状胴部の外径が22～24mm、肉厚3.5mm、全長150mmの一端が有底化された形状のものであり実質的に非晶質の無色透明な成形体であった。

【0037】この有底プリフォームを130～140℃でボトル状金型内で軸方向に延伸し、かつ10～20k

g/cm²の窒素ガスにより横方向に膨張せしめ、胴部外系82mm、全高300mm、内容積1450～1550mlのボトルを成形した。

【0038】得られたボトルの外観、胴部延伸倍率、口部・肩部、胴部、底部の重量分布及び胴部を用いて測定したヘーズを表1に示す。

【0039】[比較例1] IV0.70のPET及びIV0.56のPENチップを用い、実施例1～3と同様に評価した。

【0040】[比較例2] IV1.1のPET及びIV0.70のPENチップを用い、実施例1～3と同様に評価した。

【0041】[比較例3] IV0.83のPET及びIV0.71のPENチップを用い、実施例1～3と同様に評価した。

【0042】

【発明の効果】本発明により透明性及び成形性の優れたポリエステル樹脂組成物及びそれからなる中空成形体を得ることが可能となった。